15

20

25

### Verfahren zur Aufarbeitung von flüssigen Stoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von flüssigen Stoffen.

In vielen chemischen Verfahren werden flüssige Stoffe mit anderen flüssigen Stoffen gewaschen. Das erhaltene flüssig/flüssig-Gemisch wird dann wieder in die einzelnen Flüssig-Phasen getrennt. Insbesondere bei der Herstellung von flüssigen Nitratestern wie Nitroglycerin sind bei der Aufarbeitung der Rohprodukte mehrere Wäschen und Phasentrennungen erforderlich. Dies wird am Beispiel der Nitroglycerin-Herstellung näher beschrieben:

Nach der Umsetzung von Nitriersäure mit Glycerin wird ein Gemisch aus einer Säurephase und Rohnitroglycerin erhalten, das sich in zwei Phasen trennt. Diese Trennung dauert in den dem Stand der Technik entsprechenden konventionellen Anlagen mehrere Minuten bis ca. 40 Minuten. Nach Ablassen der Säurephase wird die noch saure Rohnitroglycerin-Phase 5 bis 6 mal mit einer wässrigen und/oder wässrig alkalischen Lösung (z.B. Natriumcarbonat-Lösung) unter Rühren gewaschen, bis das erhaltene Nitroglycerin säure- und basefrei ist. Diese Phasentrennungen dauern jeweils wieder mehrere Minuten bis ca. 40 Minuten. Nachteilig bei dieser Vorgehensweise sind die langen Phasentrennzeiten und insbesondere die großen Mengen an wässriger Phase, die es aufwändig zu entsorgen gilt. So entstehen je nach Reinheitsanforderung z.B. pro Gewichtsteil Nitroglycerin bis zu 16 Gewichtsteile wässriger Abfall. Ähnliche Probleme gibt es allgemein bei der Aufarbeitung und Reinigung von flüssigen Stoffen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zur Aufarbeitung von flüssigen Stoffen bereitzustellen, bei dem flüssige Stoffe mit einem oder mehreren andern flüssigen Stoffen gewaschen werden und wobei sich die gebildeten flüssigen Phasen schnell trennen lassen und nur geringe Abfallmengen anfallen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Aufarbeitung von flüssigen Stoffen mit den Merkmalen des Hauptanspruchs. Vorzugsweise Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens finden sich in den Unteransprüchen.

Mikroreaktoren und Mikromischer sind stark miniaturisierte Rohr-Reaktoren mit Kanaldimensionen im sub-Millimeterbereich bzw. Volumina im sub-Milliliterbereich und als solche bekannt. Beschreibungen finden sich z.B. in:

V.Hessel und H.Löwe, "Mikroverfahrenstechnik: Komponenten, Anlagen-konzeption, Anwenderakzeptanz", Chem.Ing.Techn. 74, 2002, Seiten 17-30, 185-207 und 381-400.

J.R.Burns, C.Ramshaw, C., "A Microreactor for the Nitration of Benzene and Toluene", in: Proceed. 4<sup>th</sup> Int. Conference on Microreaction Technology (IMRET 4), 2000, Atlanta, USA.

15

20

25

S.Löbbecke et al., "The Potential of Microreactors for the Synthesis of Energetic Materials", 31<sup>st</sup> Int. Annu. Conf. ICT; Energetic Materials – Analysis, Diagnostics and Testing, 33, 27 – 30 June 2000, Karlsruhe, Germany.

Grundsätzlich geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind Mikroreaktoren, in denen Fluidströme miteinander vermischt werden. Beispielhaft genannt seien hier Mikroreaktoren, die nach dem split and recombine Prinzip arbeiten oder Mikroreaktoren, die nach dem Multilaminationsprinzip arbeiten, oder Mikroreaktoren, die Fluidströme auf einfache Weise in einer T-Stück-artigen Konfiguration kontaktieren. Solche Mikroreaktoren werden auch als Mikromischer bezeichnet.

Bei einem nach dem split and recombine Prinzip arbeitenden Mikroreaktor werden die Fluidströme aufgespalten und nach Durchlaufen unterschiedlicher Wegstrecken wieder zusammengeführt. Die mehrfache Wiederholung dieser Strömungsführung, beispielsweise in mehrfach angeordneten parallelen Mikrokanälen, führt zu einer effektiven Vermischung der Flüssigkeitsströme. Die

Kanalinnendurchmesser der Mikrokanalstrukturen solcher Mikroreaktoren liegen bei ca. 50 bis 3000 µm Durchmesser. Die Länge der parallelen Mikrokanalstrukturen kann zwischen 1 und 50 mm, vorzugsweise zwischen 15 und 20 mm variieren.

Bei einem nach dem Multilaminationsprinzip arbeitenden Mikroreaktor werden die einzelnen Fluidströme zunächst in parallele Lamellenströme aufgeteilt, ehe sie alternierend mit dem zweiten multilaminierten Fluidstrom vereint und somit vermischt werden. Die Kanalinnendurchmesser der Mikrokanalstrukturen solcher Mikroreaktoren liegen bei ca. 50 bis 3000 μm Durchmesser. Die Länge der parallelen Mikrokanalstrukturen kann zwischen 1 und 50 mm, vorzugsweise zwischen 15 und 20 mm variieren.

Die Kanalinnendurchmesser des Mikroreaktors können zwischen 50 und 3000  $\mu m$  variieren. Bevorzugt werden Kanalinnendurchmesser von 100 bis 1000  $\mu m$ , ganz besonders bevorzugt von 200 bis 300  $\mu m$  verwendet.

15 Bei der Aufarbeitung im Mikroreaktor wird bevorzugt mit einer laminaren Strömung der Flüssigkeiten gearbeitet, wobei die Reynoldszahl besonders bevorzugt unter 1000 liegt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Mikroreaktoren verwendet, die idealerweise mikrostrukturierte passive Mischstrukturen enthalten. Es können jedoch auch einfache T- oder Y-Mischer mit vergleichbaren inneren Kanaldimensionen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Mikroreaktoren mit Glas oder Silizium als Werkstoff verwendet. Darüber hinaus sind auch Reaktoren mit Werkstoffen aus Metall, Keramik oder Emaille einsetzbar.

25 Erfindungsgemäß vorgesehen sein kann außerdem, durch Hintereinanderschalten in Serie mehrerer gleich oder unterschiedlicher Mikroreaktoren (bzw. Mikromischer) den Wasch- und Trennvorgang beliebig zu

10

15

wiederholen und/oder durch Zugabe jeweils anderer Waschflüssigkeiten verschiedene Mikroreaktor- bzw. Mikromischer-Wäschen hintereinander zu schalten (Mikroreaktorsysteme).

Überraschenderweise liegt das erfindungsgemäß aufbereitete, den Mikroreaktor und/oder den Mikromischer verlassende Gemisch aus flüssigem (Wert-)Stoff und Waschflüssigkeit bereits in seine Phasen getrennt vor. Der Waschvorgang gemäß vorliegender Erfindung erweist sich dabei als wesentlich effektiver als der bei einem herkömmlichen Verfahren. So kann die Anzahl der Waschvorgänge deutlich reduziert werden. Die Waschzeiten und der Verbrauch an Waschflüssigkeit werden bis zu 75 % reduziert. Im Vergleich zum Stand der Technik wird eine deutlich beschleunigte Phasentrennung bei nicht mischbaren Flüssigkeiten erzielt.

Erfindungsgemäß bevorzugt fließt das den Mikroreaktor und/oder Mikromischer verlassende Gemisch aus flüssigem (Wert-)Stoff und Waschflüssigkeit in ein Gefäß mit einem oberen und einem unteren Ablauf, so dass sich die bereits getrennten flüssigen Phasen abnehmen lassen. In den Fällen, in denen eine dritte Phase entsteht, kann diese über einen oder mehrere zusätzliche mittlere Gefäßabläufe abgezogen werden.

Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Aufarbeitung von Nitratestern. Ganz besonders geeignet ist es für die Aufarbeitung von Nitroglycerin.

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

# Beispiel 1: Aufarbeitung von Rohnitroglycerin in drei Mikromischern

Die Aufarbeitung von Rohnitroglycerin wurde in drei aus dem Werkstoff Silizium bestehenden, in Serie geschalteten Mikromischern durchgeführt. Diese Mischer and recombine Prinzip. Hierbei dem split nach arbeiten Flüssigkeitsströme aufgespalten und nach Durchlaufen unterschiedlicher Wegstrecken wieder zusammengeführt. Die mehrfache Wiederholung dieser Strömungsführung in parallelen Mikrokanälen führt zu einer effektiven Vermischung der Flüssigkeitsströme. Die Mikrokanalstrukturen der Mikromischer liegen bei ca. 200 bis 300 µm Durchmesser. Die Länge der parallelen Mikrokanalstrukturen variiert zwischen 15 und 20 mm. Die Mikromischer wurden so in Serie geschaltet, dass die aus einem Mikromischer austretende Mischung auf die zwei Fluideingänge des nächsten Mikromischers mittels T- oder Y-Kapillaren aufgeteilt wurde.

10

15

20

25

Zur Durchführung der Aufarbeitung von Rohnitroglycerin, welches aus einem kontinuierlich oder einem chargenweise arbeitendem Herstellprozess erhalten werden kann, wurde dieses mit Gasdruck (z.B. Stickstoff) aus einer Vorlage in einen der beiden Eduktkanäle des 1. Mikromischers gefördert. In den 2. Eduktkanal wurde Waschwasser gefördert. Das Massenstromverhältnis von Rohnitroglycerin zu Wasser lag bei etwa 1 : 1,5. Das aus dem letzten Mikromischer austretende und in das Sammelgefäß gelangende Gemisch war bereits unmittelbar bei Austritt aus dem Mikromischer in seine Phasen getrennt, so dass dem Sammelgefäß über den unteren Ablauf ständig Nitroglycerin entnommen werden konnte. Dieses einmal gewaschene Rohglycerin wurde mittels Gasdruck erneut in eine serienverschaltete Anordnung aus drei Mikromischern gefördert und dort mit verdünnter (5 Gew.-%-iger) Sodalösung im Massenstromverhältnis von Rohnitroglycerin zu Sodalösung von ebenfalls 1: 1,5 gewaschen. Erneut erfolgte eine Phasentrennung unmittelbar nach Austritt aus dem letzten Mikromischer. In einem letzten Waschschritt wurde die Nitroglycerin-Phase nochmals mit Wasser wie im ersten Waschschritt gewaschen.

15

Nach den Waschstufen wurde der Produktstrom in ein Sammelgefäß geleitet, das oben einen Abfluss für die wässrigen Waschphasen und unten den für die gewaschene Nitroglycerinphase enthielt.

Aufgrund der bei Austritt aus dem letzten Mikromischer unmittelbar vorliegenden Phasentrennung entspricht die Summe der Verweilzeiten in den Mikromischern der Gesamt-Waschzeit. Der Wascherfolg wurde in bekannter Weise durch die Bestimmung der Beständigkeitszeit der Nitroglycerinphase im Abel-Test sowie durch Reinheitsanalysen (Flüssigchromatographie) ermittelt. Als Vergleich dient ein konventionell makroskopisch durchgeführter Waschprozess, in dem hintereinander 5 Waschstufen (Wasser, Wasser, Soda, Wasser, Wasser) mit jeweils einem Rohnitroglycerin/Waschphase-Verhältnis von 1 : 3 (Massenverhältnis) durchgeführt wurde. Die Tabelle 1 fasst die Ergebnisse zusammen. Zum Vergleich ist in Tabelle 1 in der Zeile "konventionell makroskopisch" die Aufarbeitung gemäß dem Stand der Technik angegeben. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse zeigt, dass durch den Einsatz der Mikromischer

- die Absolutmenge an Waschlösung um bis zu 75 % reduziert werden kann,
- die Anzahl der Waschschritte reduziert werden kann,
- die Netto-Waschzeit drastisch reduziert werden kann,
- stabiles Nitroglycerin hoher Reinheit (vgl. Tabelle 2) erhalten wird.

Tabelle 1:

Wäscherart	Anzahl	Massestrom	Reihenfolge der	Verweilzeit je	NGL-Stabilität
	der	(Waschlösung/	Waschmedien	Wäsche /	nach Wäsche
	Wasch-	Nitroglycerin) /			in
	stufen				Mikromischern
					(Methode nach
!					Abel) /
ļ		(g/min) / (g/min)			
		(3)		s	min
				_	
16 11	5	3:1	W/W/S/W/W	300	10
Konventionell	5	3.1	VV/VV/S/VV/VV	300	
makroskopisch					
Einsatz von	3	1,5:1	w/s/w	3	11
Mikromischern					

W: reines Wasser; S: 5 %ige wässrige Soda-Lösung; NGL: Nitroglycerin

Tabelle 2: Reinheitsanalysen von Nitroglycerin nach Mikromischer-Wäschen:

	NO <sub>2</sub> -	NO <sub>3</sub> -	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
	/ ppm	/ ppm	/ ppm	/ ppm	/ ppm
NGL nach Mikromischer- Wäsche	0,21	0,34	0,24	0,11	0,57

# 5 Beispiel 2: Aufarbeitung von Rohnitroglycerin mit neun Mikromischern

Die Verfahrensweise entspricht der aus Beispiel 1, jedoch durchlief das Rohnitroglycerin das System aus drei hintereinander geschalteten Mikromischern neunmal hintereinander. Die ersten drei Wäschen wurde jeweils mit Wasser, die zweiten drei Wäschen jeweils mit verdünnter (5 Gew.-%-iger) Sodalösung und abschließend die dritten drei Wäschen erneut mit Wasser gewaschen. Das Massenstrom-Verhältnis von Nitroglycerin zu Waschlösung betrug 2 : 1. Die

Tabelle 3 fasst die Ergebnisse zusammen. Es ist ersichtlich, dass eine sehr hohe Nitroglycerin-Stabilität erzielt wurde.

Zum Vergleich ist in Tabelle 3 in der Zeile "konventionell makroskopisch" die Aufarbeitung gemäß dem Stand der Technik angegeben.

#### 5 Tabelle 3:

10

Wäscherart	Anzahl	Massestrom	Reihenfolge der	Verweilzeit je	NGL-Stabilität
	der	(Waschlösung/	Waschmedien	Wäsche /	nach Wäsche
	Wasch-	Nitroglycerin) /			in
	stufen			:	Mikromischern
					(Methode nach
			:		Abel) /
	•	(g/min) / (g/min)			
		(9)		s	min
	=	3:1	W/W/S/W/W	300	10
konventionell	5	3.1	VV/VV/S/VV/VV	300	
makroskopisch					
Einsatz von	9	2:1	www/sss/www	3	17
Mikromischern					ļ

W: reines Wasser; S: 5 %ige wässrige Soda-Lösung; NGL: Nitroglycerin

Die in den Beispielen 1 bis 2 erzielten Ergebnisse wurden unter den gleichen Prozessbedingungen auch mit anderen Mikromischern, die passive Mischstrukturen auf der Basis von "split-and-recombine"- oder Multilaminations-Mischprinzipien enthalten, erzielt.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Aufarbeitung von flüssigen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, dass der aufzuarbeitende flüssige Stoff in einem oder mehreren Mikroreaktoren und/oder Mikromischern kontinuierlich mit einer Waschflüssigkeit gemischt wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanalinnendurchmesser des Mikroreaktors und/oder Mikromischers mindestens 50 µm beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der
   Kanalinnendurchmesser des Mikroreaktors und/oder Mikromischers mindestens 100 µm beträgt.
  - 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanalinnendurchmesser des Mikroreaktors und/oder Mikromischers maximal 3000 µm beträgt.
- 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanalinnendurchmesser des Mikroreaktors und/oder Mikromischers maximal 1000 μm beträgt.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Strömung der Flüssigkeiten im Mikroreaktor und/oder Mikromischer laminar ist.
  - 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Strömung der Flüssigkeiten im Mikroreaktor und /oder Mikromischer eine Reynoldszahl von < 1000 aufweist.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
   gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor und/oder Mikromischer mikrostrukturierte passive Mischstrukturen enthält.

15

20

- 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor und/oder Mikromischer aus dem Werkstoff Glas oder Silizium besteht.
- 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor und/oder Mikromischer aus den Werkstoffen Metall, Keramik oder Emaille besteht.
  - 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das den Mikroreaktor und/oder Mikromischer verlassende Gemisch aus flüssigem (Wert-)Stoff und Waschflüssigkeit in ein Gefäß mit einem oberen und einem unteren Ablauf fließt, so dass sich die bereits getrennten flüssigen Phasen abnehmen lassen.
  - 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Gefäß neben einem oberen und einem unteren Ablauf noch ein oder mehrere zusätzliche Abläufe aufweist, über die sich weitere flüssige Phasen abnehmen lassen.
  - 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasch- und Trennungsvorgang durch Hintereinanderschalten mehrerer Mikroreaktoren und/oder Mikromischer wiederholt, bzw. durch Zugabe von jeweils anderen Waschflüssigkeiten variiert wird.
  - 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, zur Aufarbeitung flüssiger Nitratester.
  - 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, zur Aufarbeitung von Nitroglycerin.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ional Application No PCT/EP2005/001525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D11/04 B01F13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC  $\frac{7}{8010}$  B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

X	DE 101 18 616 A1 (MIR-CHEM GMBH) 24 October 2002 (2002-10-24) paragraph '0025! - paragraph '00 figures 5,6 WO 02/16017 A (INSTITUT FUER MIK		Relevant to claim No.
	24 October 2002 (2002-10-24) paragraph '0025! - paragraph '00 figures 5,6 WO 02/16017 A (INSTITUT FUER MIK	27!;	1,8,11
x	WO 02/16017 A (INSTITUT FUER MIK		
	MAINZ GMBH; MGT MIKROGLAS TECHNI LOEWE) 28 February 2002 (2002-02 page 7, line 17 - line 20 page 11, paragraph 3	K AG;	1-5,8-10
х	US 2003/226806 A1 (YOUNG LINCOLN AL) 11 December 2003 (2003-12-11 paragraphs '0034!, '0035!, '00	.)	1-9
X Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
* Special cat  'A' docume conside  'E' earlier d filling d  'L' docume which i citation  'O' docume other n  'P' docume	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is clied to establish the publication date of another nor other special reason (as specified) ant referring to an oral disclosure, use, exhibition or	<ul> <li>"T" later document published after the interpretation or priority date and not in conflict with clied to understand the principle or the invention.</li> <li>"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an tocument is combined with one or ments, such combination being obvious the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same pater.</li> </ul>	claimed invention of the considered to comment is taken alone claimed invention more than the more other such docupous to a person skilled
	actual completion of the international search  June 2005	Date of mailing of the international se	arch report
	nailing address of the ISA	Authorized officer	



Internal Application No	
PCT/EP2005/001525	

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	neievant to claim No.
E	WO 2005/018772 A (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; SCHANZ, GERHARD; SENDELBACH, GERHARD) 3 March 2005 (2005-03-03) page 1, line 6 - line 10 page 7, line 24 - line 28 page 10, line 4 - line 10 page 4, line 17 - line 25	1-5, 8-10,13
A	page 4, line 17 - line 25  US 4 167 521 A (FOWLER ET AL)  11 September 1979 (1979-09-11)  the whole document	14,15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members

Interptional Application No PCT/EP2005/001525

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10118616	A1	24-10-2002	WO DE	02083261 A2 10291568 D2	24-10-2002 15-04 <b>-</b> 2004
WO 0216017	A	28-02-2002	DE AT AU DE WO EP US	10041823 A1 269149 T 1215102 A 50102620 D1 0216017 A2 1311341 A2 2004027915 A1	14-03-2002 15-07-2004 04-03-2002 22-07-2004 28-02-2002 21-05-2003 12-02-2004
US 2003226806	A1	11-12-2003	AU WO	2003234566 A1 03103836 A1	22-12-2003 18-12-2003
WO 2005018772	Α	03-03-2005	DE WO	10333921 A1 2005018772 A1	17-02-2005 03-03-2005
US 4167521	Α	11-09-1979	NON	E	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interionales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001525

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01D11/04 B01F13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  $IPK\ 7\ B01D\ B01F$ 

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowell diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendele Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
Kategone*	Datachand day Astolicianization of Super-	
X	DE 101 18 616 A1 (MIR-CHEM GMBH) 24. Oktober 2002 (2002-10-24)	1,8,11
	Absatz '0025! - Absatz '0027!; Abbildungen 5,6	
X	WO 02/16017 A (INSTITUT FUER MIKROTECHNIK MAINZ GMBH; MGT MIKROGLAS TECHNIK AG; LOEWE) 28. Februar 2002 (2002-02-28) Seite 7, Zeile 17 - Zeile 20 Seite 11, Absatz 3	1-5,8-10
X	US 2003/226806 A1 (YOUNG LINCOLN C 'US! ET AL) 11. Dezember 2003 (2003-12-11) Absätze '0034!, '0035!, '0039!	1-9
	_/_	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamille
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:  'A' Veröffentlichung, die den aflgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmekdedatum veröffentlicht worden ist  'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedaturn, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolliciert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist  *X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden   *Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wonn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheilegend ist   *&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. Juni 2005	14/06/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Haderlein, A



Interplonales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001525

	PC 1 / E F Z U U D / U U 1 D Z D						
	tsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  orle* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle  Betr. Anspruch Nr.						
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden i ein	Gen. Anapider (4).					
E	WO 2005/018772 A (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; SCHANZ, GERHARD; SENDELBACH, GERHARD) 3. März 2005 (2005-03-03) Seite 1, Zeile 6 - Zeile 10 Seite 7, Zeile 24 - Zeile 28 Seite 10, Zeile 4 - Zeile 10 Seite 4, Zeile 17 - Zeile 25	1-5, 8-10,13					
A	US 4 167 521 A (FOWLER ET AL) 11. September 1979 (1979-09-11) das ganze Dokument	14,15					

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

_	<u> </u>
Ш	Inte pnales Aktenzeichen
	PCT/EP2005/001525
	PCT/EP2005/001525

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10118616	A1	24-10-2002	WO DE	02083261 A2 10291568 D2	24-10-2002 15-04-2004
WO 0216017	A	28-02-2002	DE AT AU DE WO EP US	10041823 A1 269149 T 1215102 A 50102620 D1 0216017 A2 1311341 A2 2004027915 A1	14-03-2002 15-07-2004 04-03-2002 22-07-2004 28-02-2002 21-05-2003 12-02-2004
US 2003226806	A1	11-12-2003	AU WO	2003234566 A1 03103836 A1	22-12-2003 18-12-2003
WO 2005018772	A	03-03-2005	DE WO	10333921 A1 2005018772 A1	17-02-2005 03-03-2005
US 4167521	Α	11-09-1979	KEI		<del></del>